

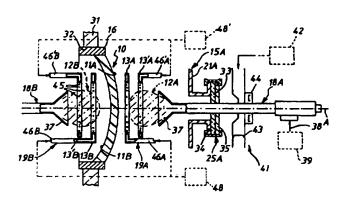
ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6: (11) Numéro de publication internationale: WO 96/27690 C23C 16/50, 16/44 A1 (43) Date de publication internationale:12 septembre 1996 (12.09.96) (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00352 (81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Date de dépôt international: 6 mars 1996 (06.03.96) Publiée (30) Données relatives à la priorité: Avec rapport de recherche internationale. 95/02617 7 mars 1995 (07.03.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ESSILOR IN-TERNATIONAL [FR/FR]; Compagnie Générale d'Optique, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOSMANS, Richard [FR/FR]; 9, allée de la Petite Plaine, F-94880 Noiseau (FR). CHEAIB, Mehdi [FR/FR]; 13, résidence Tournemire, F-91940 Les Ullis (FR). (74) Mandataire: CABINET BONNET THIRION; 95, Boulevard Beaumarchais, F-75003 Paris (FR).

- (54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PLASMA DEPOSITION ON A DOUBLE-SIDED SUBSTRATE
- (54) Titre: PROCEDE ET APPAREIL POUR LE DEPOT ASSISTE PAR PLASMA SUR UN SUBSTRAT A DEUX FACES



(57) Abstract

A method wherein at least one thin film may be deposited on a substrate (10) having two sides (11A, 11B) by means of a plasma interacting with a precursor fluid so that the reaction products of the plasma and the fluid form the desired deposit. Both sides (11A, 11B) of the substrate (10) may be processed simultaneously by using two different plasmas (12A, 12B) of which one acts on one of the sides (11A, 11B) of said substrate (10) while the other acts on the other side thereof. The method is particularly suitable for providing an anti-reflection coating on an ophthalmic lens made of organic material.

(57) Abrégé

Le procédé suivant l'invention est du genre suivant lequel, pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat (10) à deux faces (11A, 11B), on met en œuvre un plasma en coopération avec lequel intervient un fluide précurseur dont les produits de réaction avec le plasma donnent naissance au dépôt recherché. Suivant l'invention, pour un traitement simultané des deux faces (11A, 11B) du substrat (10), il est mis en œuvre deux plasmas (12A, 12B) distincts, l'un intervenant du côté d'une des faces (11A, 11B) de ce substrat (10), l'autre intervenant du côté de l'autre de celles-ci. Application, notamment, au traitement antireflet d'une lentille ophtalmique en matériau organique.

${\it UNIQUEMENT~A~TITRE~D'INFORMATION}$

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
ΑU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italic	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KĖ	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique	SD	Soudan
CF	République centrafricaine		de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SG	Singapour
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	u	Liechtenstein	SK	Slovaquie
СМ	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LR	Libéria	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LT	Lituanie	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	UG	Ouganda
FI	Finlande	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon	MR	Mauritanie	VN	Viet Nam

WO 96/27690 PCT/FR96/00352

PROCEDE ET APPAREIL POUR LE DEPOT ASSISTE PAR PLASMA SUR UN SUBSTRAT A DEUX FACES

La présente invention concerne d'une manière générale le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux faces lorsque, pour assister ce dépôt, il est mis en oeuvre, suivant une technique communément appelée PECVD (selon l'appellation anglaise "Plasma Enhanced Chemical Deposition"), un plasma créé par une décharge électrique dans 10 à basse pression en coopération avec lequel interviennent un ou plusieurs fluides précurseurs dont les produits de réaction dans le plasma donnent naissance au dépôt recherché.

Elle vise plus particulièrement, mais non nécessairement exclusivement, le cas où le substrat à deux faces à traiter est une lentille ophtalmique destinée à être montée dans une quelconque monture de lunettes.

15

20

25

Les lentilles ophtalmiques sont de plus en plus fréquemment l'objet de divers traitements pour en améliorer les performances.

Par exemple, elles peuvent être l'objet d'un traitement antireflet et/ou d'un traitement antiultraviolet et/ou d'un traitement destiné à en faciliter le nettoyage, et, notamment lorsqu'il s'agit de lentilles ophtalmiques en matériau organique, elles peuvent également être l'objet d'un traitement antiabrasion ou antirayure.

Ces traitements impliquent toujours le dépôt d'au moins une couche mince sur l'une et l'autre des deux faces traitées.

S'agissant d'un traitement antireflet, une ou plusieurs couches minces sont nécessaires, et il s'agit en pratique de couches minérales, en oxyde de silicium, de tantale, de titane ou de zirconium par exemple, ou encore en fluorure de magnésium, dont le dépôt est à ce jour généralement réalisé par évaporation thermique sous vide.

WO 96/27690 PCT/FR96/00352

2

S'agissant d'un traitement antiabrasion, qui implique le dépôt d'un vernis, en général un polysiloxane, il est le plus souvent procédé par voie liquide, par exemple au trempé ou par centrifugation.

Il a, par ailleurs, été déjà proposé d'appliquer dans ce cas aux lentilles ophtalmiques la technique PECVD déjà connue antérieurement pour d'autres produits.

5

10

20

25

Cette technique PECVD a notamment pour avantage de se satisfaire si désiré d'une assez grande diversité en ce qui concerne le produit susceptible d'être déposé.

Ainsi, dans la demande de brevet européen No 0 424 620, le substrat à traiter est immergé dans un plasma, en étant pour ce faire disposé entre deux électrodes propres à l'excitation de la décharge nécessaire, en l'espèce une décharge haute fréquence.

Cette disposition a pour avantage de permettre un traitement simultané des deux faces du substrat.

Mais elle présente des inconvénients, qui sont les suivants.

Tout d'abord, la présence d'électrodes peut conduire de manière intempestive à une certaine contamination des couches déposées.

En outre, les dispositions constructives nécessaires, liées notamment à la présence d'électrodes, se prêtent mal à un éventuel traitement continu en ligne ou à un traitement pièce par pièce, et, au contraire, elles conduisent quasi inévitablement à un traitement discontinu, par fournée, au détriment de la productivité.

De surcroît, le fait que le substrat soit immergé dans 30 le plasma limite le choix du matériau pouvant constituer ce substrat.

En effet, la température des espèces gazeuses et le rayonnement ultraviolet qui sont généralement rencontrés au sein d'un milieu plasma sont susceptibles de détériorer le substrat, en particulier lorsque celui-ci est réalisé en matériau organique.

10

15

20

La présente invention a d'une manière générale pour objet une disposition qui, tout en permettant la mise en oeuvre de la technique PECVD, est avantageusement exempte de ces inconvénients.

De manière plus précise, elle a tout d'abord pour objet un procédé pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux faces, du genre suivant lequel on met en oeuvre un plasma en coopération avec lequel intervient au moins un fluide précurseur dont les produits de réaction dans le plasma donnent naissance au dépôt recherché, ce procédé étant d'une manière générale caractérisé en ce que, pour un traitement simultané des deux faces du substrat, on met en oeuvre deux plasmas distincts, l'un intervenant du côté d'une desdites faces, l'autre intervenant du côté de l'autre de celles-ci; elle a encore pour objet un réacteur propre à la mise en oeuvre de ce procédé.

Ainsi, suivant l'invention, il est mis en oeuvre deux plasmas distincts, à raison d'un par face du substrat à traiter, et, en pratique, il s'agit de deux plasmas dont les paramètres de mise en oeuvre peuvent être avantageusement, mais non nécessairement, identiques.

De façon préférentielle, mais non nécessairement obligatoirement, les décharges électriques correspondantes sont excitées à des fréquences micro-ondes.

Il est en effet connu que la densité électronique dans une décharge excitée à une telle fréquence micro-ondes est largement supérieure à celle d'une décharge excitée à d'autres fréquences.

Cette densité électronique est typiquement de l'ordre de 10¹² électrons/cm³ pour une fréquence micro-ondes, contre, par exemple, 10⁹ à 10¹⁰ électrons/cm³ pour une radiofréquence.

Cette caractéristique confère avantageusement aux décharges excitées à des fréquences micro-ondes une plus grande efficacité de dissociation du gaz et des fluides précurseurs, et, par là-même, une plus grande vitesse de dépôt possible.

De plus, un tel mode d'excitation ne nécessitant aucune électrode pour sa mise en oeuvre, tout risque de

PCT/FR96/00352

10

4

contamination se trouve ainsi évité.

Enfin, par une mise en oeuvre du type dit en "post-décharge", le substrat à traiter peut avantageusement être maintenu en dehors du milieu plasma, à une distance de ce dernier qui peut être ajustée, ce qui permet de limiter la température et l'intensité du rayonnement ultraviolet auxquelles il est soumis, et ce qui permet donc d'envisager l'application de l'invention à un quelconque substrat en matière organique, avec un risque de détérioration de celui-ci notablement réduit.

Pour minimiser encore un tel risque de détérioration, les plasmas mis en oeuvre interviennent préférentiellement en mode pulsé.

Un tel mode d'intervention, qui peut aisément être mis en oeuvre dans le cas de décharges excitées à des fréquences micro-ondes, permet avantageusement d'entretenir une efficacité de réaction chimique élevée, tout en alimentant ces décharges avec une puissance électrique réduite, et cette dernière ne génère en conséquence qu'une élévation de température également réduite.

Quoi qu'il en soit, lorsque les plasmas sont identiques, le dépôt obtenu se fait avantageusement dans les mêmes conditions sur l'une et l'autre des deux faces du substrat.

Mais, les plasmas étant distincts, il est avantageusement possible, en variante, de contrôler indépendamment l'un de l'autre les dépôts respectifs sur les deux faces.

Enfin, un processus continu de traitement en ligne ou 30 pièce par pièce est avantageusement envisageable.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre, à titre d'exemple, en référence aux dessins schématiques annexés sur lesquels :

la figure 1 est, avec une coupe locale, une vue de face d'un réacteur propre à la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention ;

10

15

20

la figure 2 est une vue de dessus de ce réacteur, suivant la flèche II de la figure 1 ;

la figure 3 en est, à échelle supérieure, une vue partielle en coupe axiale, suivant la ligne III-III de la figure 1.

Tel qu'illustré sur ces figures, et plus particulièrement sur la figure 3, il s'agit, globalement, du traitement d'un substrat 10 présentant essentiellement deux faces, telles que, par exemple, une face avant 11A et une face arrière 11B.

Dans la forme de réalisation représentée, ce substrat 10 est une lentille ophtalmique.

Il se présente donc sous la forme d'un palet.

En pratique, dans la forme de réalisation représentée, sa face avant 11A est convexe, et sa face arrière 11B concave.

Le substrat 10 ainsi constitué est par exemple en matériau organique.

Le traitement à appliquer à ce substrat 10 implique le dépôt d'au moins une quelconque couche mince sur l'une et l'autre des deux faces 11A, 11B de celui-ci.

De manière connue en soi, il est mis en oeuvre, pour ce faire, un plasma, en coopération avec lequel intervient au moins un fluide précurseur dont les produits de réaction dans le plasma donnent naissance au dépôt recherché.

Suivant l'invention, pour un traitement simultané des deux faces 11A, 11B du substrat 10, il est mis en oeuvre, tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, deux plasmas 12A, 12B distincts, l'un intervenant du côté de l'une de ces faces 11A, 11B, en l'espèce la face avant 11A, et l'autre intervenant du côté de l'autre de celles-ci, en l'espèce la face arrière 11B.

En pratique, ces plasmas 12A, 12B peuvent être identiques.

Autrement dit, ils comportent alors les mêmes 35 composants, et relèvent d'un même processus de formation.

Par exemple, parmi leurs composants interviennent, notamment, et de manière usuelle, les gaz suivants : Ar, O_2 ,

PCT/FR96/00352

5

10

15

20

25

30

6

 N_2 , N_2 O, NH_3 etc.

Par exemple, également, et préférentiellement, les décharges électriques donnant naissance à ces plasmas 12A, 12B sont excitées à des fréquences micro-ondes.

Suivant des dispositions qui, bien connues par ellesmêmes, ne seront pas décrites ici, les plasmas 12A, 12B ainsi constitués interviennent préférentiellement en mode pulsé.

Préférentiellement, également, leur mise en oeuvre est du type dit en "post-décharge".

Autrement dit, et tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, il est fait en sorte que le substrat 10 à traiter soit maintenu en dehors du milieu plasma, chacun des plasmas 12A, 12B s'arrêtant à distance de lui.

De manière connue en soi, le fluide précurseur à mettre corollairement en oeuvre est un gaz.

Par exemple, lorsque le produit à déposer est un oxyde de silicium (SiO_2) , un nitrure de silicium $(Si_3 N_4)$, ou un oxynitrure de silicium $(Si_X O_Y N_Z)$, le fluide précurseur correspondant peut être du silane, ou du hexaméthyldisiloxane.

Lorsque le produit à déposer est un oxyde de titane $({\rm TiO}_2)$, le fluide précurseur peut par exemple être un produit organométallique, tel que du tétra-iso-propyl titanate.

Il peut également, dans ce cas, être du tétrachlorure de titane.

Quoi qu'il en soit, pour l'intervention d'un tel fluide précurseur, il est mis en oeuvre, suivant l'invention, et tel que décrit plus en détail ultérieurement, au moins un anneau, qui, établi à distance du substrat, globalement parallèlement à celui-ci, est propre à la diffusion de ce fluide précurseur.

Dans la forme de réalisation représentée, il est ainsi mis en oeuvre, parallèlement l'un à l'autre, et à distance l'un de l'autre, pour chacune des deux faces 11A, 11B du substrat 10, deux anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B, qui, propres à une telle diffusion, correspondent chacun respectivement à deux fluides précurseurs distincts.

Ces deux fluides précurseurs peuvent intervenir

15

isolément ou concurremment.

D'une manière plus générale, le nombre de fluides précurseurs ainsi susceptibles d'intervenir peut être supérieur à deux.

Il est alors mis en oeuvre parallèlement les uns aux autres, un nombre d'anneaux 13A, 13'A ..., 13B, 13'B ... supérieur à deux.

De manière plus précise, il est mis en oeuvre, suivant l'invention, pour le traitement recherché du substrat 10, c'est-à-dire pour le dépôt d'au moins une couche mince sur celui-ci, un réacteur 14 comportant une enceinte de traitement 15 formée de deux demi-enceintes 15A, 15B, chacune en forme de cloche, qui, alignées suivant un axe A commun, tel que schématisé par un trait interrompu sur les figures, sont ouvertes l'une vers l'autre et sont susceptibles d'être accolées de manière étanche l'une à l'autre par leur débouché, avec, à leur interface, un porte-substrat 16.

Dans la forme de réalisation représentée, l'axe A est horizontal.

20 L'une, au moins, des deux demi-enceintes 15A, 15B, en l'espèce la demi-enceinte 15B, est mobile, pour donner accès au porte-substrat 16, et, pour chacune d'elles, il est prévu, d'une part, un dispositif d'injection 18A, 18B, l'intervention du plasma 12A, 12B correspondant, et, d'autre part, pour la diffusion du ou des fluides précurseurs, un 25 dispositif de diffusion 19A, 19B, comportant, précédemment indiqué, au moins un, et, en pratique, au moins deux anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B.

Dans la forme de réalisation représentée, les deux demi-enceintes 15A, 15B sont globalement identiques l'une à l'autre.

Elles sont chacune formées d'une paroi latérale cylindrique 20A, 20B, de section transversale circulaire, et d'une paroi transversale de fond 21A, 21B.

A leur débouché, la paroi latérale cylindrique 20A, 20B présente une bride 22A, 22B, pour leur solidarisation l'une à l'autre.

WO 96/27690 PCT/FR96/00352

5

10

15

20

8

Sur la paroi latérale cylindrique 20A, 20B interviennent un certain nombre de piquages, et, notamment, au moins un piquage 23A, 23B propre à l'intervention d'un groupe de pompage 24 schématisé en traits interrompus sur la figure 1.

Sur la paroi transversale de fond 21A, 21B interviennent, par ailleurs, d'une part, un piquage central 25A, 25B, pour l'intervention du dispositif d'injection 18A, 18B, et, d'autre part, des piquages latéraux 26A, 26'A, 26B, 26'B, pour la desserte du dispositif de diffusion 19A, 19B.

Globalement, cette enceinte de traitement 15 est portée par un plancher 29, formant bâti.

La demi-enceinte 15A est fixe sur ce plancher 29.

La demi-enceinte 15B y est montée mobile sur des rails 30 parallèles à l'axe A suivant lequel elle est alignée avec la demi-enceinte 15A fixe.

Globalement, la demi-enceinte 15B est ainsi montée mobile entre une position avancée, pour laquelle elle est aboutée à la demi-enceinte 15A fixe, tel que représenté en trait continu sur la figure 2, et une position reculée, pour laquelle, au contraire, et tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 2, elle est écartée de cette demi-enceinte 15A fixe.

Dans la forme de réalisation représentée, le porte-substrat 16 est porté par un écran d'isolation 31 inséré de manière étanche entre les deux demi-enceintes 15A, 15B, entre les brides 22A, 22B de celles-ci, cet écran d'isolation 31 présentant, dans sa zone centrale, une ouverture 32 à la faveur de laquelle intervient le porte-substrat 16.

Par exemple, et tel que représenté, ce porte-substrat 30 16 est simplement constitué d'une bague, qui, formant bague d'adaptation entre l'écran d'isolation 31 et le substrat 10, est engagée, à frottement doux, dans l'ouverture 32 de l'écran d'isolation 31, et dans laquelle est engagé, à frottement doux, le substrat 10.

Lorsque, comme en l'espèce, l'axe A commun à l'ensemble est horizontal, le porte-substrat 16 s'étend verticalement, et il en est donc de même du substrat 10 à

30

traiter, ce qui permet avantageusement de minimiser un éventuel problème de poussières dans le réacteur 14.

Dans la forme de réalisation représentée, le dispositif d'injection 18A, 18B est, pour chaque demi-enceinte 15A, 15B, formé par un tube disposé axialement, suivant l'axe A.

Il s'agit, en pratique, d'un tube de quartz, qui traverse, axialement, à étanchéité, le piquage central 25A, 25B correspondant.

Par exemple, et tel que représenté sur la figure 3 pour le dispositif d'injection 18A, le tube de quartz correspondant est, pour ce faire, porté par une plaque de quartz 33, qui en est dûment solidaire, et qui, intervenant transversalement entre ses extrémités, est insérée entre la bride 34 du piquage central 25A et une contre-bride 35 dûment solidarisée à cette bride 34.

A son extrémité interne, le tube de quartz constituant un dispositif d'injection 18A, 18B est équipé d'un divergent 37, lui-même en quartz.

A son extrémité externe, est piquée, latéralement, une arrivée de gaz 38, en provenance d'un ensemble d'injection 39 propre à délivrer les gaz nécessaires.

Quoi qu'il en soit, à l'extérieur de chaque demi-enceinte 15A, 15B, le tube de quartz constituant un dispositif d'injection 18A, 18B est entouré d'un excitateur 41, qui, tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, est dûment desservi par une source d'excitation 42.

Préférentiellement, cette source d'excitation 42 est un générateur d'énergie micro-ondes.

Elle est par exemple du type à magnétron.

Dans la forme de réalisation schématisée à la figure 3, l'excitateur 41, de type "surfaguide", connu en soi, a un court-circuit 43 pour permettre un réglage de la phase du champ électromagnétique et une optimisation du transfert de l'énergie micro-ondes dans le plasma 12A, 12B.

Il s'agit en outre d'un excitateur dissymétrique, équipé, à son dos, d'un court-circuit mobile 44, pour favoriser

25

3.0

l'extension du plasma 12A, 12B du côté de la demi-enceinte 15A, 15B.

Un tel excitateur 41 étant bien connu par lui-même, et ne relevant pas en propre de la présente invention, il ne sera pas décrit plus en détail ici.

On pourra par exemple se reporter à son sujet à la description qui en est faite dans le brevet français No 74 36378 ou dans le brevet français No 75 33425.

Les dispositions qui précèdent sont identiques pour l'une et l'autre des deux demi-enceintes 15A, 15B.

C'est la raison pour laquelle elles n'ont été représentées sur la figure 3 que pour la seule demi-enceinte 15A.

Les anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B constituant par ailleurs les dispositifs de diffusion 19A, 19B sont, en 15 anneaux creux, par exemple de section pratique, des transversale quadrangulaire ou circulaire, qui, présentant de place en place des perçages 45, par exemple sur leur contour leur volume intérieur raccordé ont canalisation d'alimentation 46A, 46'A, 46B, 46'B traversant à 20 étanchéité les piquages latéraux 26A, 26'A, 26B, correspondants.

Tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, pour l'intervention de l'un et/ou de l'autre de deux fluides précurseurs, les canalisations d'alimentation 46A, 46B sont reliées à un même ensemble d'injection de fluide précurseur 48 correspondant à un premier de ces fluides précurseurs, et, parallèlement, les canalisations d'alimentation 46'A, 46'B sont elles-mêmes reliées à un même ensemble d'injection de fluide précurseur 48' correspondant au deuxième de ceux-ci.

Globalement, les deux anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B d'un dispositif de diffusion 19A, 19B s'étendent entre le substrat 10 et le dispositif d'injection 18A, 18B correspondant.

En service, la pression de dépôt, c'est-à-dire la pression du ou des gaz dans l'enceinte où se réalise le plasma, et donc dans le réacteur 14, peut par exemple s'étendre entre

WO 96/27690

11

30 mtorr et quelques torrs.

Conjointement, le débit gazeux peut être asservi à une vanne de régulation de la vitesse de pompage et par exemple s'étendre de 0 à 1000 sccm ("standard cubic centimeter per minute").

A titre d'exemple non limitatif, il sera précisé ciaprès que, s'agissant du dépôt d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) à partir de silane (SiH_4) , de bons résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes :

10

débit de $\mathrm{SiH_4}$: 20 sccm débit de $\mathrm{O_2}$: 100 sccm

puissance micro-ondes : 400 watts

fréquence micro-ondes : 2,45 gigahertz

pression de dépôt : 100 mtorr

15

Avec de telles conditions, il est possible d'atteindre une vitesse de dépôt de l'ordre de 300 nm/mn.

Si désiré, il est possible également de mettre en oeuvre un système de gestion et d'injection des fluides précurseurs à vitesse de commutation élevée, pour permettre de changer rapidement la nature du produit déposé et/ou de faire varier l'indice de réfraction dans la couche formée.

La présente invention ne se limite d'ailleurs pas aux formes de réalisation et de mise en oeuvre décrites et représentées, mais englobe toute variante d'exécution.

En particulier, bien que, pour les raisons exposées, une excitation à des fréquences micro-ondes des décharges électriques nécessaires soit préférentielle, une excitation de ces décharges électriques dans la gamme des radiofréquences reste envisageable, par exemple à 13,56 mégahertz.

En effet, un tel mode d'excitation permet également un fonctionnement sans électrode, en post-décharge et en mode pulsé.

WO 96/27690 PCT/FR96/00352

REVENDICATIONS

- 1. Procédé pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux faces, du genre suivant lequel on met en oeuvre un plasma en coopération avec lequel intervient au moins un fluide précurseur dont les produits de réaction dans le plasma donnent naissance au dépôt recherché, caractérisé en ce que, pour un traitement simultané des deux faces (11A, 11B) du substrat (10), on met en oeuvre deux plasmas (12A, 12B) distincts, l'un intervenant du côté d'une desdites faces (11A, 11B), l'autre intervenant du côté de l'autre de celles-ci.
- 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, par un traitement du type dit "en post-décharge", on maintient le substrat (10) en dehors du milieu plasma.
- Procédé suivant l'une quelconque des revendications
 1, 2, caractérisé en ce que on met en oeuvre deux plasmas (12A, 12B) identiques.

10

20

25

30

- 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, s'agissant du traitement d'un substrat (10) en matériau organique, on fait intervenir les plasmas (12A, 12B) en mode pulsé.
- 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, s'agissant d'un substrat (10) se présentant sous forme d'un palet, on met en oeuvre, pour l'intervention du fluide précurseur, au moins un anneau (13A, 13'A, 13B, 13'B), qui, établi à distance du substrat (10), globalement parallèlement à celui-ci, est propre à la diffusion de ce fluide précurseur.
- 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'excitation de la décharge électrique créant le plasma (12A, 12B) est faite à des fréquences micro-ondes.
 - 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'excitation de la décharge électrique créant le plasma (12A, 12B) est faite à des radiofréquences.
 - 8. Réacteur pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux faces, caractérisé en ce que, pour la

15

mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, il comporte une enceinte de traitement (15) formée de deux demi-enceintes (15A, 15B) en forme de cloche, qui, alignées suivant un axe (A) commun, sont susceptibles d'être accolées de manière étanche l'une à l'autre par leur débouché, avec, à leur interface, un porte-substrat (16), et dont une (15B), au moins, est mobile, pour donner accès audit porte-substrat (16), avec, pour chaque demi-enceinte (15A, 15B), un dispositif d'injection (18A, 18B), pour l'intervention d'un plasma (12A, 12B), et un dispositif de diffusion (19A, 19B), pour celle d'au moins un fluide précurseur.

- 9. Réacteur suivant la revendication 8, caractérisé en ce que, la demi-enceinte (15B) mobile est montée coulissante sur des rails (30) parallèles à l'axe (A) suivant lequel elle est alignée avec l'autre demi-enceinte (15A).
- 10. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8, 9, caractérisé en ce que l'autre demi-enceinte (15A) est fixe.
- 11. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le porte-substrat (16) est porté par un écran d'isolation (31) inséré de manière étanche entre les deux demi-enceintes (15A, 15B), ledit écran d'isolation (31) présentant dans sa zone centrale une ouverture (32) à la faveur de laquelle intervient le porte-substrat (16).
 - 12. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le porte-substrat (16) s'étend verticalement.
- 13. Réacteur suivant l'une quelconque des 30 revendications 8 à 12, caractérisé en ce que, pour chaque demienceinte (15A, 15B), le dispositif d'injection (18A, 18B) est formé par un tube disposé axialement.
- 14. Réacteur suivant la revendication 13, caractérisé en ce que, à son extrémité interne, le tube formant le dispositif d'injection (18A, 18B) est équipé d'un divergent (37).

PCT/FR96/00352

- 15. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 13, 14, caractérisé en ce que, à l'extérieur de chaque demi-enceinte (15A, 15B), le tube formant le dispositif d'injection (18A, 18B) est entouré par un excitateur (41).
- 16. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 15, caractérisé en ce que, pour chaque demienceinte (15A, 15B), le dispositif de diffusion (19A, 19B) comporte au moins un anneau (13A, 13'A, 13B, 13'B) creux, qui, présentant de place en place des perçages (45), a son volume intérieur raccordé à une canalisation d'alimentation (46A, 46'A, 46B, 46'B) et est établi à distance du porte-substrat (16), parallèlement à celui-ci.
- 17. Réacteur suivant la revendication 16, caractérisé en ce que le dispositif de diffusion (19A, 19B) comporte, parallèlement les uns aux autres, au moins deux anneaux (13A, 13'A, 13B, 13'B).

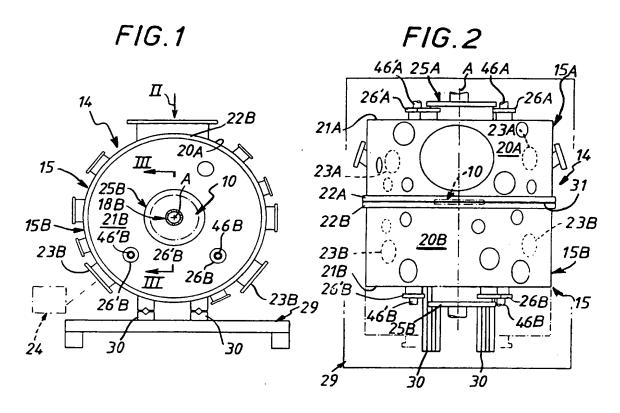
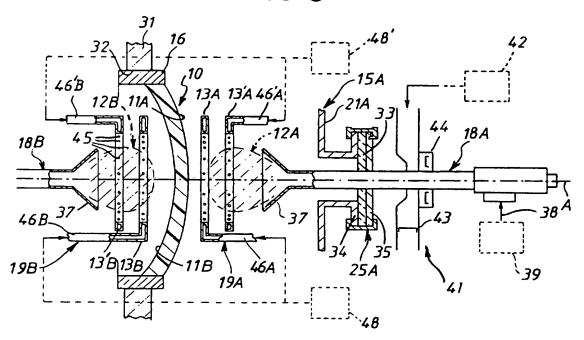


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No PCT/FR 96/00352

			PC1/FR 90/00332
A. CLASS IPC 6	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C16/50 C23C16/44		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national cla	assification and IPC	
B. FIELD	S SEARCHED		
IPC 6	documentation searched (classification system followed by classifi C23C	· ·	
	ation searched other than minimum documentation to the extent the		
	data base consulted during the international search (name of data l	hase and, where practical,	search (erms used)
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u></u>	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	: relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP,A,O 188 206 (IBM CORP.) 23 Ju see claim 1	1986 אוע	1,2,7 3-6,8-17
x	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 647 (C-1283), 8 De 1994 & JP,A,06 248458 (HITACHI LTD),		1,3
A	September 1994, see abstract		2,4-17
x	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 219 (C-506), 22 Ju & JP,A,63 014876 (MITSUBISHI HEA LTD), 22 January 1988,	ine 1988 AVY IND	1
Α	see abstract		2-17
		-/	1
		•	· ·
	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family me	embers are listed in annex.
"A" documen	egories of cited documents : nt defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance	or priority date and a cited to understand t	ished after the international filing date not in conflict with the application but the principle or theory underlying the
"E" earlier de filing da	ocument but published on or after the international ate	cannot be considered	lar relevance; the claimed invention d novel or cannot be considered to
which is	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	'Y' document of particul cannot be considered	step when the document is taken alone lar relevance; the claimed invention d to involve an inventive step when the
other me P° documen	nt published prior to the international filing date but	ments, such combine in the art.	ed with one or more other such docu- stion being obvious to a person skilled If the same natent family
later tha	in the priority date claimed ctual completion of the international search	& document member of Date of mailing of the	f the same patent family e international search report
	June 1996		1. 06. 96
Name and ma	ailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ekhult, i	н

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No PCT/FR 96/00352

		PC1/PR 90/00332
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 110 (E-1329), 8 March 1993 & JP,A,04 293235 (KOKUSAI ELECTRIC CO LTD), 16 October 1992, see abstract	1-17
A	EP,A,O 359 264 (FUJITSU LTD) 21 March 1990 see page 15, line 19 - page 16, line 19; figures 19,20	1-17
A	EP,A,O 563 748 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 6 October 1993 see page 3, line 37 - page 4, line 5 see page 7, line 55 - page 8, line 7; figures 7-9	1-17
A	EP,A,O 502 385 (BALZERS HOCHVAKUUM) 9 September 1992 see column 8, line 19 - line 45	1-17
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 31, no. 10, NEW YORK, US, pages 314-317, XP000049075 ANONYMOUS: "High Rate Plasma Deposition System" see the whole document	1-17
P,X	WO,A,95 26427 (SCHOTT GLASWERKE ; ZEISS STIFTUNG (DE); HEMING MARTIN (DE); LANGE U) 5 October 1995 see claims 9,11	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inten :al Application No PCT/FR 96/00352

Patent document cited in search report	Publication date		it family nber(s)	Publication date
EP-A-188206	23-07-86	US-A- JP-C- JP-B- JP-A-	4618477 1831155 3065892 61164224	21-10-86 15-03-94 15-10-91 24-07-86
EP-A-0359264	21-03-90	JP-A- JP-B- DE-D- DE-T- KR-B- US-A- US-A- JP-A-	2217475 2080570 6089453 68915088 68915088 9403787 5522343 5122431 5447816 3010075	30-08-90 20-03-90 09-11-94 09-06-94 18-08-94 03-05-94 04-06-96 16-06-92 05-09-95 17-01-91
EP-A-0563748	06-10-93	JP-A- US-A-	6013335 5328737	21-01-94 12-07-94
EP-A-0502385	09-09-92	DE-D- US-A-	59202577 5211759	27-07-95 18-05-93
WO-A-9526427	05-10-95	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No PCT/FR 96/00352

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C23C16/50 C23C16/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relévent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalizable, termes de recherche utilisés)

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no, des revendications visées
Х	EP,A,O 188 206 (IBM CORP.) 23 Juillet 1986	1,2,7
A	voir revendication 1	3-6,8-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 647 (C-1283), 8 Décembre 1994 & JP,A,06 248458 (HITACHI LTD), 6	1,3
	Septembre 1994,	
A	voir abrégé	2,4-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 219 (C-506), 22 Juin 1988 & JP,A,63 014876 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 22 Janvier 1988,	1
٩	voir abrege	2-17
	-/	

* Catégories spéciales de documents cités: 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ulterieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention." X' document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considèrée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considèré isolèment. Y' document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considèrée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. &' document qui fait partie de la même famille de brevets		
'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
17 Juin 1996	2 1. 06. 96		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 581 8 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Fonctionnaire autorise		
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Ekhult, H		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No PCT/FR 96/00352

		PC1/FR 96/00352	
	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS [Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertines	nts no. des revendications vistes	
Categorie *	identification des documents cites, avec, le cas echeant, i intication des parages per alle		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 110 (E-1329), 8 Mars 1993 & JP.A.04 293235 (KOKUSAI ELECTRIC CO LTD), 16 Octobre 1992, voir abrégé	1-17	
A	EP.A.O 359 264 (FUJITSU LTD) 21 Mars 1990 voir page 15, ligne 19 - page 16, ligne 19; figures 19,20	1-17	
A	EP,A,O 563 748 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 6 Octobre 1993 voir page 3, ligne 37 - page 4, ligne 5 voir page 7, ligne 55 - page 8, ligne 7; figures 7-9	1-17	
A	EP,A,O 502 385 (BALZERS HOCHVAKUUM) 9 Septembre 1992 voir colonne 8, ligne 19 - ligne 45	1-17	
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 31, no. 10, NEW YORK, US, pages 314-317, XP000049075 ANONYMOUS: "High Rate Plasma Deposition System" voir le document en entier	1-17	
P,X	WO,A,95 26427 (SCHOTT GLASWERKE ;ZEISS STIFTUNG (DE); HEMING MARTIN (DE); LANGE U) 5 Octobre 1995 voir revendications 9,11	1	
ormulaire PC	T/ISA/210 (suite de la deuzième feuille) (juillet 1992)	page 2 de 2	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...embres de familles de brevets

Dem. (aternationale No PCT/FR 96/00352

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-188206	23-07-86	US-A- 4618477 JP-C- 1831155 JP-B- 3065892 JP-A- 61164224	21-10-86 15-03-94 15-10-91 24-07-86
EP-A-0359264	21-03-90	JP-A- 2217475 JP-A- 2080570 JP-B- 6089453 DE-D- 68915088 DE-T- 68915088 KR-B- 9403787 US-A- 5522343 US-A- 5122431 US-A- 5447816 JP-A- 3010075	30-08-90 20-03-90 09-11-94 09-06-94 18-08-94 03-05-94 04-06-96 16-06-92 05-09-95 17-01-91
EP-A-0563748	06-10-93	JP-A- 6013335 US-A- 5328737	21-01-94 12-07-94
EP-A-0502385	09-09-92	DE-D- 59202577 US-A- 5211759	27-07-95 18-05-93
WO-A-9526427	05-10-95	AUCUN	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.